

SKIN PREPARATION FOR EXTERNAL USE

Veröffentlichungsnummer JP11116454
Veröffentlichungsdatum: 1999-04-27
Erfinder: NAGAI ISAO
Anmelder: SHISEIDO CO LTD
Klassifikation:
- Internationale: **A61K8/00; A61K8/29; A61Q17/04; A61K8/00;
A61K8/19; A61Q17/04; (IPC1-7): A61K7/42**
- Europäische:
Anmeldenummer: JP19970290351 19971007
Prioritätsnummer(n): JP19970290351 19971007

Datenfehler hier melden

Zusammenfassung von JP11116454

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject preparation for external use, having unnaturally white coating color when using, capable of manifesting excellent activities for protecting ultraviolet rays by combining a specific fine particles of titanium dioxide with a specific ultraviolet absorber and/or an ultraviolet-scattering agent. **SOLUTION:** This preparation for external use is obtained by formulating (A) fine particles of titanium dioxide preferably having average primary particle diameter of 10-100 nm, and substantially in the state of non-cohesion and (B) an absorbing agent of ultraviolet rays A (preferably 4-tert-butyl-4'-methoxybenzoylmethane, etc.), and/or a scattering agent of ultraviolet rays A. The scattering agent of the ultraviolet rays A is preferably a powder of zinc oxide, cerium oxide or the like and preferably has an average particle diameter of 10-150 nm. Preferably, the component A is formulated in the proportion of 1-25 wt.% in the preparation for external use. The component B is preferably formulated in the proportion of 1-25 wt.% when the scattering agent of the ultraviolet rays A is used. When the absorbing agent of the ultraviolet rays A is used, the component B is preferably formulated in the proportion of 0.5-10%.

Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116454

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁵

A 6 1 K 7/42

識別記号

F I

A 6 1 K 7/42

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-290351

(22) 出願日 平成9年(1997)10月7日

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番6号

(72) 発明者 長井 功

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 洋子

(54) 【発明の名称】 皮膚外用剤

(57) 【要約】

【課題】 自然な仕上がりで紫外線防御効果が高く、広く皮膚外用の化粧品や医薬品などへの応用が可能な皮膚外用剤を提供する。

【解決手段】 実質的に非凝集状態にある微粒子二酸化チタンと、紫外線A吸収能を有する紫外線吸収剤および／または紫外線A散乱能を有する紫外線散乱剤とを配合することを特徴とする皮膚外用剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に非凝集状態にある微粒子二酸化チタンと、紫外線A吸収能を有する紫外線吸収剤および／または紫外線A散乱能を有する紫外線散乱剤とを配合することを特徴とする皮膚外用剤。

【請求項2】 微粒子二酸化チタンの平均一次粒子径が10～100nmである、請求項1記載の皮膚外用剤。

【請求項3】 実質的に非凝集状態にある微粒子二酸化チタンの平均粒径が20～300nmである、請求項1または2記載の皮膚外用剤。

【請求項4】 実質的に非凝集状態にある微粒子二酸化チタンが1～25重量%配合されている、請求項1～3のいずれか1項に記載の皮膚外用剤。

【請求項5】 紫外線A吸収能を有する紫外線吸収剤が0.5～10重量%配合されている、請求項1～4のいずれか1項に記載の皮膚外用剤。

【請求項6】 紫外線A散乱能を有する紫外線散乱剤が1～25重量%配合されている、請求項1～5のいずれか1項に記載の皮膚外用剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は皮膚外用剤に関し、特に、使用時の塗布色が不自然に白くなく、日焼け防止効果に優れた皮膚外用剤に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に紫外線は、波長400～320nmの紫外線A(UV-A)、波長320～280nmの紫外線B(UV-B)、280～200nmの紫外線C(UV-C)に大別される。そして、紫外線Cのほとんどはオゾン層によって吸収され、地表に到達しないが、それよりも長波長の紫外線A、紫外線Bは地表に届き、ヒトの皮膚に対して、紅斑、水泡、メラニン形成、皮膚の弾力性の低下など、種々の影響を及ぼす。このような紫外線に対して皮膚を保護するために、日焼け止め化粧品などの各種皮膚外用剤が開発されてきた。

【0003】微粒子二酸化チタンは皮膚に対する紫外線防止効果が高く、種々の日焼け止め製品に用いられている。微粒子二酸化チタンは通常、二次粒子以上に凝集し、そのため紫外線A領域にまで散乱することから、これら微粒子二酸化チタンを含有させることにより紫外線を広範囲に防御し、優れた日焼け防止効果を有する化粧品等を得ることができる。その一方、二次粒子以上に凝集し、紫外線A領域にまで散乱が及ぶ結果、使用時に白さが目立つ傾向があるという欠点があった。

【0004】このような現況から、微粒子二酸化チタンを使用しても白さが目立たず、しかも日焼け防止効果に優れた皮膚外用剤の開発が強く望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、使用時の塗布色が不自然に白くなく、紫外線防御・日焼け防止効果

に優れた皮膚外用剤を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、実質的に凝集していない状態の微粒子二酸化チタンと、紫外線Aに対する皮膚防御効果に優れた紫外線吸収剤および／または紫外線散乱剤とを組み合わせることにより、使用時の塗布色が不自然に白くなく、しかも紫外線防御効果に優れた皮膚外用剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、実質的に非凝集状態にある微粒子二酸化チタンと、紫外線A吸収能を有する紫外線吸収剤および／または紫外線A散乱能を有する紫外線散乱剤とを配合することを特徴とする皮膚外用剤に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳述する。

【0009】本発明に用いられる微粒子二酸化チタンは、平均一次粒子径10～100nmのものが好ましく、特に好ましくは20～60nmである。

【0010】この微粒子二酸化チタンは、通常、凝集しており、その平均粒径は1～5μm程度をなす。本発明では、このような凝集状態のものではなく、実質的に非凝集状態にある微粒子二酸化チタンを用いる。ここで「実質的に非凝集状態」とは、微粒子二酸化チタンが完全に1個ずつの粒子に分離した状態のみならず、本願発明の効果が十分に奏される範囲内で、数個～数十～数百個程度寄せ集まった状態のものも含む。好適には、例えば平均一次粒子径が10～100nmの微粒子二酸化チタンを用いた場合、これらの平均粒径が20～300nm程度のものが好ましく、より好ましくは20～150nm程度である。

【0011】このように実質的に非凝集状態の二酸化チタンとする手段は、特に限定されるものでなく、例えば、凝集状態にある微粒子二酸化チタンをサンドミル、ペイントシェーカー等を用いて機械的手段により凝集を解きほぐしたり、あるいは分散媒中に分散剤とともに配合することにより凝集を解いてもよい。分散媒としては水、植物油、動物油、鉱油、シリコン油（オクタメチルシクロテトラシロキサン、等）などが好ましく用いられる。また分散剤としては、分散媒に可溶なものであれば特に限定されないが、分散媒が水の場合は、縮合リン酸化合物、ポリカルボン酸化合物、アミノ酸化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アミノアルコール等が好ましく用いられる。分散媒が油の場合は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリエーテル変性シリコン油、シリコン樹脂（トリメチルシロキシケイ酸、等）などが挙げられる。具体的には、例えば、分散剤と分散

媒との混合液中に、凝集状態にある微粒子二酸化チタンをディスパー等を用いて混合し、これをジルコンビーズ等の粉砕メディアを用いてサンドミルで粉砕し、凝集を解く、等の方法が例示される。

【0012】なお、本発明に用いられる微粒子二酸化チタンは、本発明の効果を損なわない範囲で、他の物質、例えばアルミニウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素、亜鉛、スズ等の酸化物または水酸化物、カルボン酸類、ポリオール類、アミン類、シロキサン化合物、シランカップリング剤などで表面処理等が施されていてもよい。

【0013】これら実質的に非凝集状態にある微粒子二酸化チタンの配合量は、本発明皮膚外用剤中に1～25重量%が好ましく、より好ましくは3～15重量%である。1重量%未満では日焼け止め効果が十分でなく、一方、25重量%超では使用時の塗布色が不自然に白くなるおそれがある。分散媒分散させた場合についても同様である。

【0014】本発明では、外線A散乱剤、外線A吸収剤の中から選ばれる1種または2種以上がさらに配合される。

【0015】外線A散乱剤としては、具体的には、酸化亜鉛や酸化セリウムなどの粉末が好ましいものとして挙げられ、その粒子径は平均粒子径10～150nmが好ましく、20～60nmがより好ましい。これらの粉末の凝集は解きほぐしても、あるいは解きほぐさずに凝集状態のまま用いてもよい。

【0016】外線A散乱剤を配合する場合、その配合量は1～25重量%が好ましく、5～15重量%がより好ましい。1重量%未満では日焼け止め効果が十分でなく、一方、25重量%超では使用時の塗布色が不自然に白くなるおそれがある。外線A散乱剤は1種または2種以上を用いることができる。

【0017】外線A吸収剤としては、具体的には、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩、4-フェニルベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-4'-フェニルベンゾフェノン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系外線吸収剤；2,2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-n-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系外線吸収剤；ジベンザラジン、ジ

アニソイルメタン、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、1-(4'-イソプロピルフェニル)-3-フェニルプロパン-1,3-ジオン、5-(3,3'-ジメチル-2-ノルボルニリデン)-3-ペンタン-2-オン等のベンゾイルメタン系外線吸収剤等が挙げられる。中でも、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が好ましく、特に4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンが好ましい。

【0018】外線A吸収剤を配合する場合、その配合量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。0.5重量%未満では日焼け止め効果が十分でなく、一方、10重量%超では安全性や溶解性が悪くなる等のおそれがある。外線A吸収剤は1種または2種以上を用いることができる。

【0019】本発明皮膚外用剤には、上記成分の他に、さらに外線Bを吸収する外線吸収剤をさらに外線防止効果向上のため配合してもよい。具体的には、パラアミノ安息香酸(PABA)、PABAモノグリセリンエステル、N,N-ジプロポキシPABAエチルエステル、N,N-ジエトキシPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAブチルエステル、N,N-ジメチルPABAメチルエステル等の安息香酸系外線吸収剤；ホモメンチル-N-アセチルアントラニレート等のアントラニル酸系外線吸収剤；アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p-イソプロパノールフェニルサリシレート等のサリチル酸系外線吸収剤；オクチルメトキシシンナメート、ジ-パラメトキシケイ皮酸-モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、オクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、メチル-2,5-ジイソプロピルシンナメート、エチル-2,4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2,4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート、オクチル-p-メトキシシンナメート(2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート)、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、グリセリルモノ-2-エチルヘキサノイル-ジパラメトキシシンナメート等のケイ皮酸系外線吸収剤；[3-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル-1-メチルプロピル]-3,4,5-トリメトキシシンナメート、[3-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル-3-メチルプロピル]-3,4,5-トリメトキシシンナメ

ート、〔3-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルプロピル〕-3, 4, 5-トリメトキシシシナメート、〔3-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルブチル〕-3, 4, 5-トリメトキシシシナメート、〔3-トリリス(トリメチルシロキシ)シリルブチル〕-3, 4, 5-トリメトキシシシナメート、〔3-トリリス(トリメチルシロキシ)シリル-1-メチルプロピル〕-3, 4-ジメトキシシシナメート等のシリコーン系ケイ皮酸紫外線吸収剤；その他、3-(4'-メチルベンジリデン)-d, 1-カンファー、3-ベンジリデン-d, 1-カンファー、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチルエステル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、5-(3, 3'-ジメチル-2-ノルボルニリデン)-3-ペンタン-2-オン、シリコーン変性紫外線吸収剤；フッ素変性紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0020】本発明の皮膚外用剤においては、本発明の効果を損なわない量的、質的範囲内で、化粧品などに一般に用いられる油剤、保湿剤、界面活性剤、薬剤、着色剤、粉末、香料等を配合することができる。

【0021】油剤としては、例えばアボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油等の天然植物油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン等の液状油脂；カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウモンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カボックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ等の動植物性油脂；2-エチルヘキサノ酸、ウンデシレン酸、パルミトオレイン酸、イソステアリン酸、リシノレイン酸、リノール酸、オレイン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸油；POEラウリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル等のロウ類；流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素油；ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリス

チン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタンエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、セトステアリンアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル等の合成エステル油；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサンドカメチルポリシロキサン、ドデカメチルポリシロキサン、テトラメチルテトラヒドロジェンポリシロキサン等のシリコーン油などが挙げられる。

【0022】保湿成分としては、例えばポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グルセリン、1, 3-ブチレングリコール、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-12-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、d1-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン(EO)PO付加物、イサヨイバラ抽出物、セイヨウノコギリソウ抽出物、メリロート抽出物等が挙げられる。

【0023】界面活性剤としては、例えば両性界面活性剤、親油性非イオン界面活性剤、親水性非イオン界面活性剤等が挙げられる。

【0024】これらのうち、親油性非イオン界面活性剤としては、例えばソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオ

レエート、ペンター-2-エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類；モノ綿実油脂肪酸グリセリン、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、 α 、 α' -オレイン酸ピログルタミン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリンリンゴ酸等のグリセリンリグリセリン脂肪酸類；モノステアリン酸プロピレングリコール等のプロピレングリコール脂肪酸エステル類；硬化ヒマシ油誘導体；グリセリンアルキルエーテル等が挙げられる。

【0025】親水性非イオン界面活性剤としては、例えばPOEソルビタンモノオレエート、POEソルビタンモノステアレート、POEソルビタンモノオレエート、POEソルビタンテトラオレエート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類；POEソルビットモノラウレエート、POEソルビットモノオレエート、POEソルビットペンタオレエート、POEソルビットモノステアレート等のPOEソルビット脂肪酸エステル類；POEグリセリンモノステアレート、POEグリセリンモノイソステアレート、POEグリセリントリイソステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類；POEモノオレエート、POEジステアレート、POEモノジオレエート、ジステアリン酸エチレングリコール等のPOE脂肪酸エステル類；POEラウリルエーテル、POEオレイルエーテル、POEステアリルエーテル、POEベヘニルエーテル、POE2-オクチルドデシルエーテル、POEコレスタノールエーテル等のPOEアルキルエーテル類；POEオクチルフェニルエーテル、POEノニルフェニルエーテル、POEジノニルフェニルエーテル等のPOEアルキルフェニルエーテル類；ブルロニック等のブルアロニック型類；POE・POPセチルエーテル、POE・POP2-デシルテトラデシルエーテル、POE・POPモノブチルエーテル、POE・POP水添ラノリン、POE・POPグリセリンエーテル等のPOE・POPアルキルエーテル類；テトロニック等のテトラPOE・テトラPOPエチレンジアミン縮合物類；POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油、POE硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE硬化ヒマシ油トリイソステアレート、POE硬化ヒマシ油モノピログルタミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、POE硬化ヒマシ油マレイン酸等のPOEヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体；POEソルビットミツロウ等のPOEミツロウ・ラノリン誘導体；ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミド等のアルカノールアミド；POEプロピレングリコール脂肪酸エステル；POEアルキルアミン；POE脂肪酸アミド；ショ糖脂肪酸エステル；POEノニルフェニルホルムアルデヒド縮合物；アルキルエトキシジメチルアミンオキシド；トリオレイルリン酸等が挙げられる。

【0026】本発明に用いられる粉末は、一般の化粧料に用いられ得るものであれば特に限定されるものではない。具体的には、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、スチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四フッ化エチレン粉末、セルロース粉末などの有機粉末や、トリメチルシルセスキオキサン粉末などのシリコン粉末の他、各種無機粉末や金属粉末等が例示される。これらの粉末成分としては、例えばタルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、フッ素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹸（ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなど）、窒化ホウ素等の無機粉末；二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料；酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料； γ -酸化鉄等の無機褐色系顔料；黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料；黒酸化鉄、カーボンブラック、低次二酸化チタン等の無機黒色系顔料；マンゴバイオレット、バルトバイオレット等の無機紫色系顔料；酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料；群青、紺青等の無機青色系顔料；二酸化チタンコーテッドマイカ、二酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、二酸化チタンコーテッドタルク、着色二酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等のパール顔料；アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料等；赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、青色404号等の有機顔料；赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号及び青色1号などのジルコニウム、バリウム又はアルミニウムレーキ等の有機顔料；クロロフィル、 β -カロチン等の天然色素等が挙げられる。本発明ではこれら粉末成分を疎水化処理したもの、未処理のものいずれもが用いられる。疎水化処理方法としては、撥水性を付与できる方法であればいかなるものでもよく、その方法は問わないが、例えば気相法、液相法、オートクレーブ法、メカノケミカル法等、通常の表面処理方法を用いることができる。

【0027】これら粉末は1種を用いてもよく、あるいは2種以上を用いてもよい。また、一般の化粧品に適用

できる粉末であればよく、上記の成分に限定されるものではない。

【0028】本発明の皮膚外用剤は、通常の方法によって製造することができ、例えば基礎化粧品、薬用化粧品、外用医薬基剤などとして適用することができる。また剤形も任意である。

【0029】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるものではない。

【0030】

実施例1

(配合成分)	(重量%)
(A相)	
デカメチルペンタシクロシロキサン	14.0
ジメチルポリシロキサン(6CS)	2.0
トリメチルシロキシケイ酸	2.0
ポリオキシアルキレン変成オルガノポリシロキサン (シリコーンKF945A;信越化学)	5.0
イソステアリン酸	1.0
有機変性粘土鉱物(商品名:「ベントン38」)	1.0
香料	適量
(B相)	
微粒子二酸化チタン(ペイントシェーカー処理;平均一次 粒子径10~100nm、平均粒径20~150nm)	10.0
微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径20nm)	10.0
(C相)	
1,3ブチレングリコール	5.0
EDTA-3Na・2H ₂ O	0.1
メチルパラベン	0.1
薬剤	適量
イオン交換水	残余

〔製法〕実施例1の製法は以下の通りである。A(油相)を70℃に加温しBを加えて機械で粉末を分散し、これに70℃で均一溶解したC(水相)を加えて乳化機

で乳化する。乳化物を熱交換機を用いて30℃に冷却し日焼け止めクリームを得た。

【0031】

比較例1

(配合成分)	(重量%)
(A相)	
デカメチルペンタシクロシロキサン	14.0
ジメチルポリシロキサン(6CS)	2.0
トリメチルシロキシケイ酸	2.0
ポリオキシアルキレン変成オルガノポリシロキサン	5.0
イソステアリン酸	1.0
有機変性粘土鉱物(商品名:「ベントン38」)	1.0
香料	適量
(B相)	
微粒子二酸化チタン(凝集。平均一次粒子径10~100nm、 平均粒径1~5μm)	10.0
微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径20nm)	10.0
(C相)	
1,3ブチレングリコール	5.0
EDTA-3Na・2H ₂ O	0.1
メチルパラベン	0.1
薬剤	適量
イオン交換水	残余

〔製法〕比較例1の製法は実施例1と同様の方法で行い 【0032】
日焼け止めクリームを得た。

比較例2

(配合成分)	(重量%)
(A相)	
デカメチルペンタシクロシロキサン	14.0
ジメチルポリシロキサン(6CS)	2.0
トリメチルシロキシケイ酸	2.0
ポリオキシアルキレン変成オルガノポリシロキサン (シリコーンKF945A;信越化学)	5.0
イソステアリン酸	1.0
有機変性粘土鉱物(商品名:「ベントン38」)	1.0
香料	適量
(B相)	
微粒子二酸化チタン(ベイントシェーカー処理;平均一次 粒子径10~100nm、平均粒径20~150nm)	10.0
(C相)	
1,3ブチレングリコール	5.0
EDTA-3Na・2H ₂ O	0.1
メチルパラベン	0.1
薬剤	適量
イオン交換水	残量

〔製法〕比較例2の製法は実施例1と同様の方法で行い 【0033】
日焼け止めクリームを得た。

比較例3

(配合成分)	(重量%)
(A相)	
デカメチルペンタシクロシロキサン	14.0
ジメチルポリシロキサン(6CS)	2.0
トリメチルシロキシケイ酸	2.0
ポリオキシアルキレン変成オルガノポリシロキサン	5.0
イソステアリン酸	1.0
有機変性粘土鉱物(商品名:「ベントン38」)	1.0
香料	適量
(B相)	
微粒子二酸化チタン(凝集。平均一次粒子径10~100nm、 平均粒径1~5μm)	10.0
(C相)	
1,3ブチレングリコール	5.0
EDTA-3Na・2H ₂ O	0.1
メチルパラベン	0.1
薬剤	適量
イオン交換水	残量

〔製法〕比較例3の製法は実施例1と同様の方法で行い
日焼け止めクリームを得た。

【0034】＜SPF値の測定、および紫外線A防御効果の評価＞上記実施例1、比較例2~3試料として、下記の方法によりSPF値の測定、および紫外線A防御効果の評価を行った。結果を表1に示す。

(試験方法) テープに各サンプルを2mg/cm²塗布

し、ラジオスペクトロメーターによりSPF値と紫外線A防御効果を評価した。紫外線A防御効果の判定は、紫外線A(波長320~400nm)の透過量(μw/cm²)で、下記の基準により評価した。

評価

○: 透過量1000μw/cm²未満

△: 透過量1000~1500μw/cm²未満

×：透過量 $1500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以上

【0035】＜使用時の透明性の評価＞実施例1の試料に比べ比較例1～3の各試料の透明性をパネル20名で次のような5点評価で官能評価した。結果を表1に示す。

評価

5：良好

4：やや良好

3：普通

2：やや悪い

1：悪い

【0036】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
SPF値	30	22	25	20
紫外線A防御効果	○	○	×	△
使用時の透明性	4.5	2.3	4.6	2.5

【0037】表1から明らかなように、凝集を解きほぐした微粒子二酸化チタンは、通常凝集している微粒子二酸化チタンに比べ紫外線A防御効果が少なくなるが、酸化亜鉛のような紫外線A防御効果のあるものを組み合わせ

実施例2

(配合成分)

(重量%)

デカメチルペンタシクロシロキサン	13.0
トリメチルシロキシケイ酸	2.0
ペンタエリスリチルテトラオクタノエート	10.0
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	2.0
ポリオキシアルキレン変成オルガノポリシロキサン (シリコーンKF945A; 信越化学)	5.0
イソステアリン酸	1.0
有機変性粘土鉱物(商品名:「ベントン38」)	1.0
香料	適量
微粒子二酸化チタンP-25(シリコーン処理) (機械処理で平均粒径20~150nm)	10.0
球状ポリエチレンSS-1	2.0
1,3ブチレングリコール	5.0
EDTA-3Na・2H ₂ O	0.1
メチルパラベン	0.1
薬剤	適量
イオン交換水	残余

【製法】実施例2の製法は実施例1と同様の方法で行い、日焼け止めクリームを得た。

【0039】実施例2のサンプルを用いて、上記評価基準に従って効果を評価した。その結果、実施例1と同様

実施例3

(配合成分)

(重量%)

デカメチルペンタシクロシロキサン	13.0
トリメチルシロキシケイ酸	2.0
オクチルメトキシシンナメート	12.0
2-ヒドロキシ4-メトキシベンゾフェノン	5.0
ポリオキシアルキレン変成オルガノポリシロキサン (シリコーンSC-9450N; 信越化学)	5.0
イソステアリン酸	1.0
有機変性粘土鉱物(商品名:「ベントン38」)	1.0

せることにより紫外線A防御効果が高くなり、SPF値も高くなった。また使用時の透明性もよく、白さが目立ちにくいことが判明した。

【0038】

に自然な仕上がりで紫外線防止効果が高いことが判った。

【0040】

香料	適 量
微粒子二酸化チタンMT-100T (機械処理で平均粒径50~100nm)	10.0
トリメチルシルセスキオキサン粉末 (商品名:「トスパール145」)	5.0
1,3ブチレングリコール	5.0
EDTA-3Na・2H ₂ O	0.1
メチルパラベン	0.1
薬剤	適 量
イオン交換水	残 余

〔製法〕実施例3の製法は実施例1と同様の方法で行い日焼け止めクリームを得た。

に自然な仕上がりで紫外線防止効果が高いことが判った。

【0041】実施例3のサンプルを用いて、上記評価基準に従って効果を評価した。その結果、実施例1と同様

【0042】

実施例4

(配合成分)	(重量%)
(A相)	
イオン交換水	残 余
1,3ブチレングリコール	5.0
チタニアゾル(二酸化チタン10%水に分散;平均一次 粒子径10~20nm、平均粒径10~20nm) (「ネオサンベール」;触媒化成(株))	30.0
粘土鉱物(クニピアG-4;クニミネ鉱業)	1.0
ケルトロール	0.1
(B相)	
苛性カリ	0.15
(C相)	
ステアリン酸	2.0
グリセリルモノステアレート	1.0
ポリオキシエチレン(20)ソルビタンステアレート	1.0
セタノール	1.0
スクワラン	1.0
トリオクタン酸グリセリル	5.0
デカメチルペンタシクロシロキサン	1.0
トリメチルシロキシケイ酸	1.0
2-ヒドロキシ4-メトキシベンゾフェノン	5.0
香料	適 量
防腐剤	適 量
薬剤	適 量

〔製法〕実施例4の製法は次の通りである。A(水相)を70℃に加温しBを加えて機械で粉末を分散し、これに70℃で均一溶解したC(油相)を加えて乳化機で乳化する。乳化物を熱交換機を用いて30℃に冷却し日焼け止めクリームを得た。

【0043】実施例4のサンプルを用いて、上記評価基準に従って効果を評価した。その結果、実施例1と同様に自然な仕上がりで紫外線防止効果が高いことが判った。

【0044】

実施例5

(配合成分)	(重量%)
イオン交換水	残 余
1,3ブチレングリコール	5.0
チタニアゾル(二酸化チタン30%水に分散; 平均粒径30~100nm)	20.0

粘土鉱物（クニピア G-4；クニミネ鉱業）	1. 0
ケルトロール	0. 1
苛性カリ	0. 1 5
ステアリン酸	2. 0
グリセリルモノステアレート	1. 0
ポリオキシエチレン（20）ソルビタンステアレート	1. 0
セタノール	1. 0
スクワラン	1. 0
コハクサンジオクチル	5. 0
エイコセン・ビニルピロリドン共重合体	1. 0
オクチルメトキシシンナメート	1 0. 0
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	5. 0
香料	適 量
防腐剤	適 量
薬剤	適 量

〔製法〕実施例 5 の製法は実施例 4 と同様の方法で行ない日焼け止めクリームを得た。

【0045】実施例 5 のサンプルを用いて、上記評価基準に従って効果を評価した。その結果、実施例 1 と同様に自然な仕上がりで紫外線防止効果が高いことが判った。

【0046】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、実質的に非凝集状態にある微粒子二酸化チタンと紫外線 A に対し防御効果を有する紫外線吸収剤や紫外線散乱剤とを組み合わせることにより、自然な仕上がりで紫外線防御効果が高い外用剤を提供することができる。